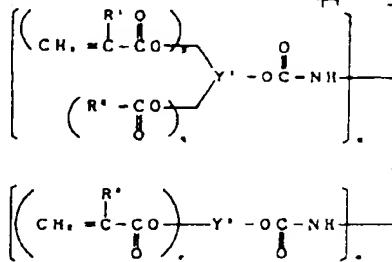


J1017 U.S. Pro
09/821246
03/29/01

(54) RADICALLY CURABLE LIQUID RESIN, RADICALLY CURABLE LIQUID RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME AND MOLDED PRODUCT OBTAINED BY CURING THEREOF
 (11) 4-306214 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-99622 (22) 3.4.1991
 (71) TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD (72) YUJI TAKAYAMA(5)
 (51) Int. Cl¹. C08F299/06

PURPOSE: To obtain the subject resin, composed of a specific unsaturated urethane and a vinyl monomer in a specific proportion, excellent in appearance, water resistance and compatibility and capable of providing molded products with hardly any curing shrinkage and forming any solid substances or clouding.

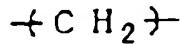
CONSTITUTION: The objective resin is composed of (A) an unsaturated urethane expressed by the formula (X is residue obtained by removing NCO group from bi- to tetrafunctional polyisocyanate; Y¹ is residue obtained by removing OH from bi- to tetrafunctional polyol; R¹ and R² are H or CH₃; R³ is 5-21C long-chain aliphatic hydrocarbon; (m) is 1-4; (n) is 0-3, provided that (m+n) is 2-4; (p) and (q) are 1 or 2; (p+q) is 2 or 3; (r) is 1-3, provided that (p×m+r×n) is ≥2) and (B) a vinyl monomer copolymerizable with the component (A) at (10/90)-(90/10) weight ratio of the components (A/B). The component (A) is obtained by, e.g. reacting a mixed ester monool of (meth)acrylic acid-long-chain fatty acid with a polyisocyanate.



(54) POLYACETAL BLOCK COPOLYMER EXCELLENT IN LUBRICATION CHARACTERISTIC AND ITS PRODUCTION
 (11) 4-306215 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-96127 (22) 3.4.1991
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TADASHIGE HATA(2)
 (51) Int. Cl¹. C08G2/38

PURPOSE: To obtain a polyacetal block copolymer improved in self lubricating characteristics by (co)polymerizing formaldehyde with trioxane and (a cyclic ether) in the presence of a specific molecular weight modifier.

CONSTITUTION: A polyacetal block copolymer is obtained by homopolymerizing formaldehyde or trioxane or copolymerizing the formaldehyde or trioxane with a cyclic ether in the presence of a compound such as polyethylene, having hydroxyl group at one terminal and containing a functional group such as hydroxyl group, carboxyl group, amino group, ester group and/or an alkoxy group in one terminal or both terminals of a polymer, composed of recurring units of methylene units expressed by the formula and having ≥400 number-average molecular weight as a molecular weight modifier. The aforementioned block copolymer is an A-B-(A) block copolymer, constructed from (A) polyoxymethylene segments and (B) polymethylene segments and having 10000-50000 number-average molecular weight.



(54) PRODUCTION OF MODIFIED PHENOLIC RESIN
 (11) 4-306216 (A) (43) 29.10.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-70841 (22) 3.4.1991
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) ICHISABURO NAKAMURA(1)
 (51) Int. Cl¹. C08G8/10

PURPOSE: To extremely simplify the reaction system and improve also the aspect of safety by obtaining a modified phenolic resin useful as a polymer sticking inhibitor in polymerizing vinyl chloride in a specific solvent without using water.

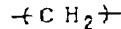
CONSTITUTION: A modified phenolic resin preapplied to the inner wall, etc., of a polymerization vessel for preventing polymers from sticking in polymerizing vinyl chloride is synthesized. In the process, water is not used in the reaction system and an organic solvent (e.g. ethanol or methyl ethyl ketone), inert to the aforementioned reaction, dissolving substances in the reaction system and having 66-140°C boiling point without adversely affecting polymerizing reaction of the vinyl chloride and polymer physical properties is employed to provide the objective modified phenolic resin.

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチレン単位

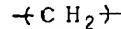
【化1】



の繰り返しよりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000～500,000であることを特徴とする、潤滑特性に優れたポリアセタールブロック共重合体。

【請求項2】 分子量調節剤として、メチレン単位

【化2】



の繰り返しよりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、またはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることを特徴とする、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000～500,000であるポリアセタールブロック共重合体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、潤滑特性に優れたポリアセタールブロック共重合体及びその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は、機械的強度、耐疲労性、電気特性に優れ、エンジニアリング樹脂として、歯車、軸受、その他の機械的部品や電気部品などに広く使用されている。また、ポリアセタール樹脂は自己潤滑性にも優れており、その特性が生かされた用途も多い。しかしながら、更に自己潤滑性の要求される用途には必ずしも充分ではなく、潤滑特性の改良が必要である。

【0003】 ポリアセタール樹脂は、通常ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒド、トリオキサンと環状エーテルとを共重合することにより得られる。特公昭35-9435号公報においては、重合系中に存在する微量の水、メタノール、

50

2

ギ酸の量によりホルムアルデヒド重合体の分子量が決定されることが述べられている。また、米国特許第3,017,389号明細書においては、アミド、イミド等の連鎖移動剤の共存下にて、ホルムアルデヒドを重合する旨の記述がある。

【0004】 特公昭41-21638号公報においては、トリオキサンの共重合反応時に、メチラール、アセタール、ギ酸等を連鎖移動剤として加えることが開示されている。一方、ポリアセタール樹脂の潤滑特性を向上させる従来技術としては、ポリアセタール樹脂にエンジンオイルなどの潤滑油剤を特殊な方法で含有させて潤滑化を図る方法や、ポリアセタール樹脂にグリセリン、トリメチロールプロパン等の脂肪族エステルを添加して潤滑性を向上させる方法等が知られている。

【0005】

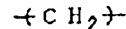
【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのポリアセタール樹脂の潤滑特性を向上させる従来技術においては、ポリアセタール樹脂の機械的物性などの一般物性の低下が大きいことや、成形加工性に劣る等の問題点があり、充分に満足できる方法ではなかった。本発明は、上記従来技術の如くポリアセタール樹脂に潤滑剤を添加することなく、ポリアセタール樹脂の自己潤滑特性を向上せしめたポリアセタールブロック共重合体を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した課題を解決するために銳意検討した結果、ポリオキシメチレンセグメントとポリメチレンセグメントとから構成される、ポリアセタールブロック共重合体が、従来のポリアセタール樹脂には見られない優れた潤滑特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は；① メチレン単位

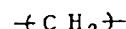
【化3】



の繰り返しよりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000～500,000である、潤滑特性に優れたポリアセタールブロック共重合体を提供するものである。

【0008】 また、② 分子量調節剤として、メチレン単位

【化4】

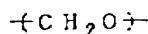


の繰り返しよりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、またはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることを特徴とする、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000～500,000であるポリアセタールブロック共重合体の製法をも提供するものである。

【0009】本発明のポリアセタールグラフト共重合体とは、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体である。ここで、ポリオキシメチレンには、ポリオキシメチレンホモポリマーとポリオキシメチレンコポリマーとが含まれる。

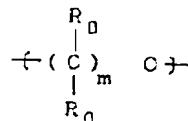
【0010】ポリオキシメチレンホモポリマーとは、オキシメチレン単位

【化5】



の繰り返しによる重合体である。ポリオキシメチレンコポリマーとは、オキシメチレン単位よりなる連鎖中に、オキシアルキレン単位：

【化6】



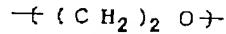
(R_0 ：水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なっていても良い。 $m=2 \sim 6$ である。) がランダムに挿入された構造を有する重合体である。

【0011】ポリオキシメチレンコポリマー中のオキシアルキレン単位の挿入率は、オキシメチレン単位100モルに対して0.05～50モル、より好ましくは0.1～20モルである。オキシアルキレン単位の例としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキ

シトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキシフェニルエチレン単位等がある。

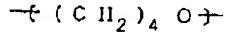
【0012】これらのオキシエチレン単位の中でも、グラフト共重合体の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位

【化7】



及びオキシテトラエチレン単位

【化8】



が特に好ましい。

【0013】本発明のポリアセタールブロック共重合体を構成しているポリメチレンセグメントは、メチレン単位の繰り返しによる重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を有する化合物より誘導されたものである。該官能基を有する化合物とは、片末端、あるいは両末端がヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの基で変性されたポリエチレン、又は水添ポリブタジエンである。

【0014】ここで、水添ポリブタジエンとは、側鎖を有する水添ポリブタジエンを含むものである。また、ポリメチレンセグメントの分子量の下限は潤滑特性の観点より400であって、上限は特に制限はないが、製造の容易さより、100,000であることが望ましい。

【0015】さらに、本発明のポリアセタールブロック共重合体中のポリメチレンセグメントの含有率は、0.5～40重量%の範囲であることが好ましい。ポリメチレンセグメントの含有率が低すぎる場合には、ポリアセタール共重合体の潤滑特性の向上が見られず、逆に高すぎる場合には、重合体の機械物性の著しい低下が見られる。

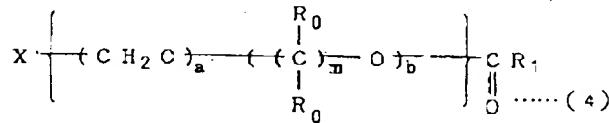
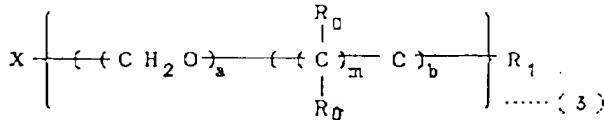
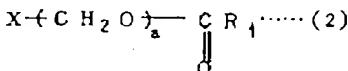
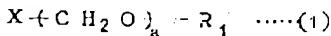
【0016】本発明のブロック共重合体を構造式をもつて例示すると、次の如くである。

A-Bジブロック共重合体：

【化9】

5

6

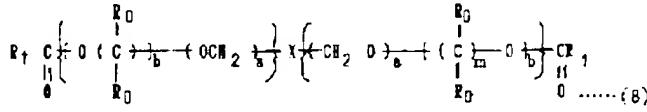
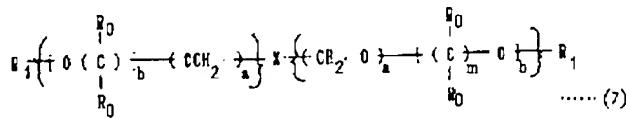
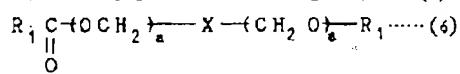
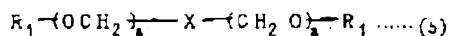


A-B-Aトリブロック共重合体:

*【化10】

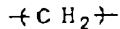
【0017】

*



(X: メチレン単位)

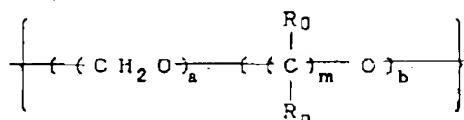
【化11】



【0018】の繰り返しよりなる重合体の片末端もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を有する化合物より誘導される、ポリメチレンセグメントであり、R₁ : 水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なっても良い。a, bは連鎖を表す正数、m=2~6である。

【0019】

【化12】



30

40

は、a個のオキシメチレン単位中に、b個のオキシアルキレン単位がランダムに挿入されていることを示すものであり、オキシアルキレン単位の重合体中での分布を規定するものではない。)

【0020】上記に示した構造式のうち、R₁ が水素の場合、(1)、(3)、(5)、(7)で表されるポリオキシメチレンを有するブロック共重合体は、末端に水酸基を有しており、不安定である。このうち、ポリオキ

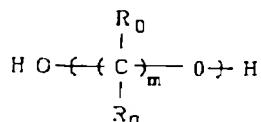
50

シメチレンホモポリマーを有するブロック共重合体は、末端の水酸基をエステル化、エーテル化、ウレタン化等の公知の方法を用いて、安定な基に変換後、実用に供される。

【0021】また、ポリオキシメチレンコポリマー(3)、(7)を有するブロック共重合体は、上記と同様に処理するか、あるいは末端の不安定部分を加水分解によって除去した後、実用に供する。本発明のポリアセタールブロック共重合体の構造は以下の方法で確認される。すなわち、ポリアセタールブロック共重合体を酸性水溶液中で加水分解せしめると、オキシメチレン単位の繰り返しよりなる部分はホルムアルデヒドとなり、ポリオキシメチレンコポリマー中に挿入されたオキシアルキレン単位の部分は、下式のアルキレングリコール

【0022】

【化13】



となる。ホルムアルデヒド、アルキレングリコールは、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー等の手段を用いて分析定量される。

【0023】また、ブロック共重合体中に含有されるポ

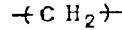
リメチレンセグメントは、ポリメチレンとポリオキシメチレン間の結合が切断されるために、ポリメチレンの片末端もしくは両末端にヒドロキシル基を有する化合物となる。この化合物は水溶液中より析出する。析出した化合物は通常のポリマー分析法を用いて分析・定量される。

【0024】本発明のポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量は、大体10,000から500,000の間である。数平均分子量の下限は、ポリアセタールグラフト共重合体の物性より、また上限は、ポリアセタールグラフト共重合体の成形加工性より制約される。

【0025】ポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量は、以下の方法で決定される。即ち、数平均分子量が100,000以下の場合には、浸透圧法、末端基定量法を用いて、また数平均分子量が100,000以上の場合には、光散乱法にて求めた重量平均分子量と、ゲルバーミエーションクロマトグラフ法(GPC法)にて求めた溶離曲線とを合わせて数平均分子量が決定される。

【0026】次に、本発明のブロック共重合体の製法について述べる。本発明のブロック共重合体は、分子量調節剤として、メチレン単位

【化14】



の繰り返しによりなり、数平均分子量400以上である重合体の片末端あるいは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒド、又はトリオキサンを単独重合させるか、あるいはホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる。

【0027】ここで、該官能基を有する化合物は、重合反応時の分子量調節剤として機能し、官能基を介してポリオキシメチレンセグメントとポリメチレンセグメントとが反応結合したブロック共重合体となる。片末端に官能基を有する場合には、A-Bタイプのブロック共重合体、両末端に官能基を有する場合には、A-B-Aタイプのブロック共重合体となる。

【0028】本発明で用いられる該官能基を有する化合物としては、片末端ヒドロキシル基ポリニチレン、両末端ヒドロキシル基ポリエチレン、片末端カルボキシル基ポリエチレン、両末端カルボキシル基ポリエチレン、片末端アミノ基ポリエチレン、両末端アミノ基ポリエチレン、片末端メトキシ基ポリエチレン、両末端メトキシ基ポリエチレン、片末端アセチル基ポリエチレン、両末端ヒドロキシル基水添ポリブタジエン、両末端ヒドロキシル基水添ポリブタジエン、片末端アミノ基水添ポリブタジエン、両末端アミノ基水添ポリブタジエン、片末端メトキシ基水添ポリブタジエン、両末端メトキシ基水添ポリブタジエン、片末端

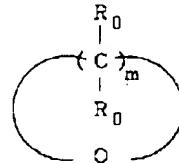
アセチル基水添ポリブタジエン、両末端アセチル基水添ポリブタジエン、片末端カルボキシル基水添ポリブタジエン、両末端カルボキシル基水添ポリブタジエン等が挙げられる。

【0029】これらの官能基を有する化合物は、ホルムアルデヒドなどと重合に供されるに先立って、蒸留、吸着、乾燥等の手法によって精製されることが望ましい。また、これらの分子量調節剤は単独で用いることもできるし、或いは2種以上混合して重合に供することもできる。

【0030】本発明の単独重合においては、充分に精製されたホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンが出発原料として用いられる。ホルムアルデヒドの単独重合には主としてアニオン重合触媒が、またトリオキサンの単独重合にはカチオン重合触媒が用いられる。本発明の共重合においては、充分に精製されたホルムアルデヒド、トリオキサンが出発原料として用いられる。これらの出発原料はカチオン重合触媒を用いて、環状エーテルと共に重合される。

【0031】これらの出発原料と共に重合されるべき環状エーテルの第1のグループとしては、一般式：

【化15】

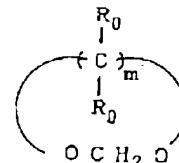


(R_0 は水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なっていても良い。 $m=2\sim 6$ である。)で表されるアルキレンオキシドがある。

【0032】例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、ステレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン等がある。これらのアルキレンオキシドの中でも、特にエチレンオキシドが好ましい。

【0033】環状エーテルの第2のグループとしては、一般式：

【化16】



で表される環状ホルマールがある。

【0034】例えば、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジニチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサンジオールホルマ

ールがある。これらの環状ホルマールの中でも、特にエチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール及び1, 4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

【0035】環状エーテルは、出発原料100重量部に対して0.03~100重量部、より好ましくは0.1~50重量部が用いられる。・本発明の単独重合、共重合に用いられるアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は次のような化合物である。

【0036】アニオン重合触媒の代表的なグループとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ナトリウム-ナフタリン、カリウム-アントラセン等のアルカリ金属錯化合物；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物；水素化カルシウム等のアルカリ土類金属水素化物；ナトリウムメトキシド、カリウム-*t*-ブロキシド等のアルカリ金属アルコキシド；カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等のカルボン酸アルカリ金属塩；カブロン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のカルボン酸アルカリ土類金属塩；*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン等のアミン；アンモニウムステアレート、テトラブチルアンモニウムメトキシド、ジメチルジステアリルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩；テトラメチルホスホニウムプロピオネート、トリメチルベンジルホスホニウムエトキシド等のホスホニウム塩；トリブチル錫クロライド、ジエチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメトキシド等の四価有機錫化合物；*n*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムクロライド等のアルキル金属等がある。

【0037】カチオン重合触媒としては、四塩化錫、四臭化錫、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化パナジウム、五塩化アンチモン、三塩化ホウ素、三塩化ホウ素ジエチルエーテート、三塩化ホウ素アセチックアンハイドリート、三塩化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三塩化ホウ素配位化合物等のいわゆるフリーデル・クラフト型化合物；過塩素酸、アセチルバーコロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロル酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の無機酸及び有機酸；トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物；ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属等が挙げられる。

【0038】これらのアニオン重合触媒、カチオン重合触媒は、出発原料100重量部に対し、0.0005~5重量部の範囲で用いられる。単独重合又は共重合は、無溶媒若しくは有機媒体中で行われる。

【0039】本発明において用いることのできる有機媒体としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタ

ン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族及び脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロロエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素がある。これらの有機媒体は単独で用いても良く、あるいは2種以上混合して用いても差し支えない。

【0040】分子量調節剤としての官能基を有する化合物は、反応系中に均一に溶解若しくは分散されて用いられる。分子量調節剤の系中における濃度は、所望するポリアセタールブロック共重合体の分子量の要求に応じて、容易に実験によって決定することができる。

【0041】反応温度は通常-20~230℃の間で設定されるが、無溶媒の場合には20~210℃の間がより好ましく、有機触媒を使用する場合には-10~120℃の間がより好ましい。

【0042】反応時間については特に制限はないが、5秒~300分の間で設定される。所定時間の経過後、反応系中に重合停止剤が添加されて単独重合若しくは共重合は終了する。得られた重合体は、不安定末端を加水分解にて除去するか、或いは不安定末端をエステル化等の方法で封鎖するかによって安定化される。安定化されたポリアセタールブロック共重合体は、安定剤等が添加され実用に供される。

【0043】
【実施例】次に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。なお、以下の実施例における測定項目は次の通りである。

(1) M1:

無水酢酸を用いた末端安定化の終了した重合体100部に2, 2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)0.25部、ナイロン6, 60.50部を添加し、50mmφ押出機を用いてペレット化した。このペレットのM1を、ASTM-D 1238-57Tに準じて測定する。M1は分子量の尺度である。

【0044】(i) 潤滑特性:

① 摩擦係数【相手材: ポリアセタールホモポリマー】: スラスト型摩擦耗試験機を用い、荷重が2kg/cm²、線速度1.2~7.0cm/secの条件下で測定を行い、平均摩擦係数を求めた。

② 摩耗量【相手材: ポリアセタールホモポリマー】: 前記試験機を用い、荷重が2kg/cm²、線速度0.72km/hr、走行距離50kmの条件下で測定を行い、摩耗量を求めた。摩擦係数、摩耗量の値が小さいほど潤滑特性に優れていることを示す。

(ii) 引張強度:

平板より試験片を切削し、ASTM-D 638に準じて測定する。引張強度の大きい方が機械物性に優れる。

11

【0045】

【実施例1】(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造。

十分に脱水乾燥されたパラホルムアルデヒドを150℃で熱分解させ、冷却トラップを数回通すことにより、実質上無水のホルムアルデヒドガスを得た。1時間当たり300gのホルムアルデヒドガスを重合触媒として 1.0×10^{-4} モル/Lのテトラブチルアンモニウムアセテート、分子量調節剤として片末端ヒドロキシル基ポリエチレン(

【化17】

 \bar{M}_n

3,000、以下、EHと略記する。) 16g/Lを含有するトルエン1.5L中に導入した。ホルムアルデヒドの供給と同時に、 1.0×10^{-4} モル/Lのテトラブチルアンモニウムアセテート、17.4g/LのEHを含むトルエンを1時間当たり1.5Lの割合で4時間連続して供給した。

【0046】ホルムアルデヒドガスも1時間当たり300gの割合で連続的に供給し、この間重合温度を60℃に維持した。得られた重合体を含むトルエンを供給量に見合って連続的に抜き出し、重合体は濾過により分離した。重合体をアセトンで十分洗浄後、60℃にて真空乾燥し、1,050gの白色重合体を得た。

【0047】(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造の確認。

(1) 得たポリアセタールブロック共重合体200gを0.1N塩酸水溶液1,000gに分散させ、90℃にて2時間加熱した。この加熱操作により、オキシメチレン単位の繰り返しよりなる部分は完全に加水分解を受け、ホルムアルデヒドに戻った。一方、この条件下では、分子量調節剤は加水分解を受けない。次いで、この溶液を0.5N苛性ソーダ水溶液で中和し、水溶液中に沈殿しているEHを分離回収したところ、16.2gのEHが回収された。

【0048】このEHの

【化18】

 \bar{M}_n

を測定したところ、3,000であった。これは(1)の重合反応に供したEHの

【化19】

 \bar{M}_n

と同じであった。

【0049】また、(1)で得られた重合体をアセチル化後、赤外線吸収スペクトルを用いて末端分析、定量を行なったところ、末端基はすべてアセチル基であり、アセチル基/CH₂O連鎖 8.8×10^{-5} モル/モルの値を得た。この事実より(1)で得た重合体のポリオキシメチレンの

【化20】

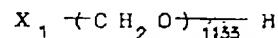
12

 \bar{M}_n

は 3.4×10^4 であることが明白となった。

【0050】以上の分析結果より、(1)で得た重合体は、次の構造を有するものである。

【化21】



(ここで、X₁はポリメチレンセグメントを表す。)また、このポリアセタールブロック共重合体中のEH含有率は8.1重量%である。

【0051】(3) ポリアセタールブロック共重合体の物性及び潤滑特性の測定。

無水酢酸を用いた末端安定化の終了したポリアセタールブロック共重合体に、安定剤を加えて成形した。この成形品の物性及び潤滑特性は次の通りである。

MI 28

引張強度 580 (kg/cm²)

摩擦係数 0.12

摩耗量 24 (mg)

【0052】このように、ポリアセタールブロック共重合体は、機械物性の低下も少なく、優れた潤滑特性を有するものである。

【0053】

【実施例2】(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造。

分子量調節剤として、両末端ヒドロキシル基ポリエチレン(

【化22】

 \bar{M}_n

=5,000、以下、EHHと略記する。)の19.0g/Lトルエン溶液を使用した他は、全て実施例1と同様に操作し、1,100gの重合体を得た。この重合体をアセチル化後、トリクロロベンゼン中、150℃で5時間抽出操作にかけたが、EHHは全く抽出されなかつた。このことよりEHHはすべて重合体中に挿入されていることが明白となった。

【0054】(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造の確認。

(1) 得た重合体を実施例1と同法で加水分解、及び中和の操作を行い、水溶液より18.7gのEHHを回収した。このEHHの

【化23】

 \bar{M}_n

を測定したところ、5,000であった。これは(1)の重合に供したEHHの

【化24】

 \bar{M}_n

と同じであった。

【0055】また、(1)で得られた重合体をアセチル化後、赤外線吸収スペクトルを用いて末端分析、定量を行なったところ、アセチル基/CH₂O連鎖=125×1

13

0^{-5} モル／モルの値を得た。この事実より、(1) の重合体のポリオキシメチレン

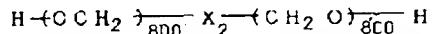
【化25】

 \bar{M}_n

は24,000であることが明確となった。

【0056】以上の分析結果より、(1) で得た重合体は、次の構造を有するものである。

【化26】



また、このポリアセタールブロック共重合体中のEHH 10 含有率は9.4重量%である。

【0057】(3) ポリアセタールブロック共重合体の物性測定。

(1) で得られた重合体は以下の物性を有している。

MI 34 (g/10分)

引張強度 570 (kg/cm²)

摩擦係数 0.11

摩耗量 21 (mg)

このポリアセタールブロック共重合体も所望の分子量を有し、優れた潤滑特性を有するものである。

【0058】

【実施例3】(1) ポリアセタールブロック共重合体の製法。

ホルムアルデヒドを300g/hr、エチレンオキシドを6g/hrの割合で、分子量調節剤として20g/Lの片末端メトキシ基水添ポリブタジエン(

【化27】

 \bar{M}_n

=6,000、以下、BMと略記する。)を含むトルエン1.5L中に4時間連続して供給した。

【0059】BMを上記の濃度で含有するトルエンも1.5L/hrの割合で4時間連続的に供給した。また、重合触媒として三弗化ホウ素ジブチルエーテートを0.15g/hrの割合で、4時間連続的に供給し、重合温度はこの間60℃に維持した。重合体をトルエンより分離し、次いで洗浄・乾燥を行い、重合体を9.85gを得た。この重合体の熱デカリン抽出によっても、BMは全く検出されなかった。このことよりBMはすべて重合体中に挿入されていることが明白となった。

【0060】(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造の確認。

(1) で得た重合体を実施例1と同条件で加水分解し、この重合体中のオキシエチレン単位の挿入率は、1.18モル/100モル・CH₂O連鎖との結果を得た。また、実施例1と同法で水溶液より19.5gのBMを回収した。このBMの

【化28】

 \bar{M}_n

は6,000であり、分子量調節剤として用いたBMの分子量と一致する。

14

【0061】(1) で得た重合体をアセチル化後、末端定量分析を行ったところ、アセチル基/CH₂O連鎖=5.4×10⁻⁵モル/モルの値を得た。この事実より、(1) の重合体のポリオキシメチレン部の

【化29】

 \bar{M}_n

は5.5,400であることが明白となった。以上の結果より、(1) で得た重合体は、次の構造を有するものである。

【0062】

【化30】

$$X_3 \xrightarrow{-CH_2O} X_4 \xrightarrow{-CH_2CH_2O} X_5 \xrightarrow{-CH_2} CH_3$$

(X₃はポリメチレンセグメントである。)また、このポリアセタールブロック共重合体中のBM含有率は9.8重量%である。

【0063】(3) ポリアセタールブロック共重合体の物性測定。

(1) で得られた重合体は、以下の物性値を有していた。

20 MI 1.5 (g/10分)

引張強度 540 (kg/cm²)

摩擦係数 0.10

摩耗量 22 (mg)

このポリアセタールブロック共重合体も所定の分子量を有し、機械物性の低下も少なく、潤滑特性に優れている。

【0064】

【実施例4】(1) ポリアセタールブロック共重合体の製造

30 2枚のZ型搅拌羽根を有するニーダーに十分精製されたトリオキサン500g、エチレンオキシド10g及び分子量調節剤として片末端ヒドロキシル基ポリエチレン(

【化31】

 \bar{M}_n

=10,000、以下、EH-1と略記する)を50g仕込み、70℃に加熱した。次いで、ニーダーに三弗化ホウ素ジブチルエーテート0.25gを加え、3.5分間加熱した。その後、直ちに重合を停止させるべく、トリブチルアミン10gを加えた。ニーダーより内容物を取り出し、アセトンで洗浄し、420gの重合体を得た。

この重合体の熱デカリン抽出によってもEH-1は全く検出されなかった。

【0065】このことより、EH-1はすべて重合体中に挿入されていることが明白となった。

(2) ポリアセタールブロック共重合体の構造の確認

(1) で得た重合体を実施例1と同条件で加水分解し、この重合体中のオキシエチレン単位の挿入率は、1.5モル/100モル・CH₂O連鎖の結果を得た。また、実施例1と同方法で水溶液より21gのEH-1を回収した。このEH-1の

【化32】

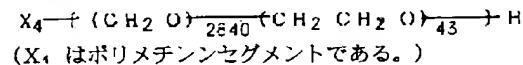


は10,000であり、分子量調節剤として用いたEH-1の分子量と一致する。

【0066】(1)で得た重合体をアセチル化後、末端定量分析を行ったところ、アセチル基/100モル・C H: O連鎖=3.5×10⁻⁵モル/モルの値を得た。この事実より、(1)の重合体のポリオキシメチレンの

【化33】は85,000であることが明白となった。以上の結果より、(1)で得た重合体は、次の構造を有するものである。

【化34】



【0067】また、このポリアセタールブロック共重合体中のEH-1含有率は4.9重量%である。

(1)で得られた重合体は以下の物性値を有した。

MI 1.1 (g/10分)
引張強度 540 (kg/cm²)

摩擦係数 0.10
摩耗量 1.8 (mg)

このポリアセタールブロック共重合体も所定の分子量を有し、機械物性の低下も少なく、潤滑特性に優れている。

【0068】

【比較例1】(従来のポリアセタール樹脂)実施例1で用いた試薬のうち、片末端ヒドロキシル基ポリエチレン

(EII)に代えて、公知の分子量調節剤である水を8.7×10⁻²g/Lの濃度で用いた他は、全て実施例1と同様に操作し、重合体1,090gを得た。実施例1と同法を用いて、得られた重合体の構造を解析したところ、重合体の

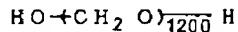
【化35】



36,000であり、

【0069】

【化36】



の構造を有するものである。上記重合体の物性値は次の通りである。

MI 1.3 (g/10分)
引張強度 640 (kg/cm²)
摩擦係数 0.39
摩耗量 1,120 (mg)

この重合体の潤滑特性は不良である。

【0070】

【実施例5】表1に示す如き出発原料、分子量調節剤を用いて、表1に示すポリアセタールブロック共重合体を製造した(ポリアセタールブロック共重合体の構造を示してある)。これらの重合体の物性値も併せて表1に示した。いずれの実施例においても、機械物性の低下も少なく、優れた潤滑特性をもつ重合体が得られている。

【0071】

【表1】

(イ)

実施例	出発原料	分子量調節剤	M_n	ポリアセタールブロック共重合体の構造		M_1 (g/10分)	潤滑特性 摩擦係数 (μ_E)	引張強度 (kg/cm ²)
				X ₅ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	X ₅ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H			
5	カルボン酸	片末端ヒドロキシ基 トリエチレン(-X ₅)	500	X ₅ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	X ₅ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	3.5	0.14	5.4
6	カルボン酸	片末端ヒドロキシ基 水添ヒドロゲン(-X ₆)	2,000	X ₆ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	X ₆ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	2.5	0.12	3.1
7	カルボン酸	片末端カルボキシ基 トリエチレン(-X ₇)	11,000	X ₇ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	X ₇ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	0.8	0.10	1.8
8	カルボン酸	両末端アミノ基 水添ヒドロゲン(-X ₈)	4,000	H- $\xrightarrow{O C H_2}$ X ₈ - + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	H- $\xrightarrow{O C H_2}$ X ₈ - + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	1.8	0.10	2.6
9	カルボン酸	両末端カルボキシ基 トリエチレン(-X ₉)	15,000	H- $\xrightarrow{O C H_2}$ X ₉ - + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	H- $\xrightarrow{O C H_2}$ X ₉ - + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	0.5	0.11	2.2
10	カルボン酸	片末端ヒドロキシ基 トリエチレン(-X ₁₀)	5,000	X ₁₀ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	X ₁₀ + C ₂ H ₂ O ₂ SS-H	1.4	0.09	5.6

【0072】

(四)

[0073]

【比較例2～5】(従来のポリアセタール樹脂)表2に示す出発原料、公知の分子量調節剤を用いて、表2に示すポリアセタール重合体を製造した。これらの重合体の物性値も併せて表2に示した。これらの重合体の潤滑特性はいずれも不良であった。

【0074】

【表2】

21

22

【0075】

【発明の効果】本発明のポリアセタールブロック共重合体は、従来のポリアセタール樹脂に比べて自己潤滑性の極めて優れた成形品を与えることができる。この様な優れた潤滑特性は、本発明のポリアセタールブロック共重合体が、ポリオキシメチレンセグメントとポリメチレンセグメントとから構成される分子構造に由来するものであり、極めて高度な油潤滑特性の要求される自動車分野、電気・電子部品分野への実用性が高い素材である。

10

20

30

比較例	出発原料	分子量測定値	ポリアセタール重合体の構造	M ₁ (g/10分)	潤滑特性		引張強度 (kg/cm ²)
					摩擦係数	摩擦量(g)	
2	トリエチル エチレンオキシド	337-4	HO-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	4	0.37	1.220	690
3	トリエチル エチレンオキシド	337-4	CH ₃ O-((CH ₂) ₁₂ O) ₉₃₀ -(CH ₂ CH ₂ O) ₆)-CH ₃	27	0.41	1.330	580
4	トリエチル エチレンオキシド	337-4	CH ₃ -((CH ₂) ₁₂ O) ₁₂₀₀ -(CH ₂ CH ₂ O) ₁₆)-CH ₃	21	0.39	1.180	590
5	トリエチル エチレンオキシド	337-4	HO-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	18	0.30	0.920	680

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)6月29日

【公開番号】特開平4-306215
 【公開日】平成4年(1992)10月29日
 【年通号数】公開特許公報4-3063
 【出願番号】特願平3-96127
 【国際特許分類第6版】
 C08G 2/38 NAZ
 【F1】
 C08G 2/38 NAZ

【手続補正書】
 【提出日】平成10年2月24日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項1】 メチレン単位
 【化1】

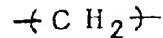


の繰り返し(場合によっては、側鎖を有してもよい。)よりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、またはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000~500,000であることを特徴とする、潤滑特性に優れたポリアセタールブロック共重合体。

【請求項2】 ポリアセタールブロック共重合体中のポリメチレンセグメント(B)含有量が0.5~40重量%である請求項1記載のポリアセタールブロック共重合体。

【請求項3】 官能基を有する化合物が、片末端或いは両末端がヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの基で変性されたポリエチレン又は水添ポリブタジエンである請求項1又は2記載のポリアセタールブロック共重合体。

【請求項4】 分子量調節剤として、メチレン単位
 【化2】



の繰り返し(場合によっては、側鎖を有してもよい。)よりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、またはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることを特徴とする、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000~500,000であるポリアセタールブロック共重合体の製法。

【請求項5】 ポリアセタールブロック共重合体中のポリメチレンセグメント(B)含有量が0.5~40重量%である請求項4記載ポリアセタールブロック共重合体の製法。

【請求項6】 官能基を有する化合物が、片末端或いは両末端がヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの基で変性されたポリエチレン又は水添ポリブタジエンである請求項4又は5記載のポリアセタールブロック共重合体の製法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

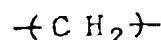
【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】すなわち、本発明は：

① メチレン単位

【化3】



の繰り返し(場合によっては、側鎖を有してもよい。)

よりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000~500,000である、潤滑特性に優れたポリアセタールブロック共重合体を提供するものである。

② ポリアセタールブロック共重合体中のポリメチレンセグメント(B)含有量が0.5~40重量%である点にも特徴を有する。また、

③ 官能基を有する化合物が、片末端或いは両末端がヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの基で変性されたポリエチレン又は水添ポリブタジエンである点にも特徴を有する。また、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、④ 分子量調節剤として、メチレン単位

【化4】



の繰り返し（場合によっては、側鎖を有してもよい。）よりなり、数平均分子量が400以上である重合体の片末端、もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を含有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、またはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることを特徴とする、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体であって、かつ数平均分子量が10,000~500,000であるポリアセタールブロック共重合体の製法をも提供するものである。

⑤ ポリアセタールブロック共重合体中のポリメチレンセグメント(B)含有量が0.5~40重量%である点にも特徴を有する。また、

⑥ 官能基を有する化合物が、片末端或いは両末端がヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの基で変性されたポリエチ

ン又は水添ポリブタジエンである点にも特徴を有する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明のポリアセタールブロック共重合体とは、ポリオキシメチレンセグメント(A)とポリメチレンセグメント(B)とから構成されるA-B、又はA-B-Aブロック共重合体である。ここで、ポリオキシメチレンには、ポリオキシメチレンホモポリマーとポリオキシメチレンコポリマーとが含まれる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

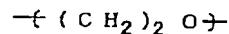
【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

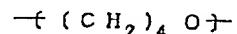
【0012】これらのオキシエチレン単位の中でも、ブロック共重合体の物性を向上させる観点より、オキシエチレン単位

【化7】



及びオキシテトラエチレン単位

【化8】



が特に好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】の繰り返し（場合によっては、側鎖を有してもよい。）よりなる重合体の片末端もしくは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基を有する化合物より誘導される、ポリメチレンセグメントであり、

R₁：水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であっても異なっても良い。a、bは連鎖を表す正数、m=2~6である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】本発明のポリアセタールブロック共重合体の数平均分子量は、大体10,000から500,000の間である。数平均分子量の下限は、ポリアセタール

ブロック共重合体の物性より、また上限は、ポリアセタールグラフト共重合体の成形加工性より制約される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

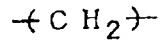
【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】次に、本発明のブロック共重合体の製法について述べる。本発明のブロック共重合体は、分子量調節剤として、メチレン単位

【化14】



の繰り返し（場合によっては、側鎖を有してもよい。）よりなり、数平均分子量400以上である重合体の片末端あるいは両末端にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基の何れかの官能基

を有する化合物の存在下で、ホルムアルデヒド、又はトリオキサンを単独重合させるか、あるいはホルムアルデヒド、もしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させることによって得られる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】

【実施例5～14】表1に示す如き出発原料、分子量調節剤を用いて、表1に示すポリアセタールブロック共重合体を製造した（ポリアセタールブロック共重合体の構造を示してある）。これらの重合体の物性値も併せて表1に示した。いずれの実施例においても、機械物性の低下も少なく、優れた潤滑特性をもつ重合体が得られている。